

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-124771

(43)Date of publication of application : 13.05.1997

(51)Int.Cl. C08G 59/40  
C08J 5/18  
C08L 29/14  
C08L 63/00  
C09J163/00  
H01B 5/16  
// C08G 59/14

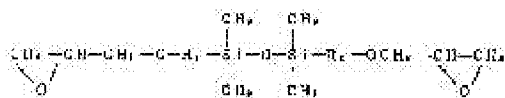
(21)Application number : 07-281453 (71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD  
(22)Date of filing : 30.10.1995 (72)Inventor : KOBAYASHI MICHIO

## (54) ANISOTROPICALLY CONDUCTIVE FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the storage stability at ordinary temperature, the adhesiveness in a wide temperature range, the stability of connection resistance, etc., and minimize the residual strain at a joint by using a specified polyvinyl butyral resin and three other specified components as the essential constituents.

**SOLUTION:** This film essentially comprises a polyvinyl butyral resin (A) having a degree of polymerization of 1,500 to 2,500, a degree of acetylation of at most 3mol%, a degree of butyralization of at least 65mol% and a flow softening point of at least 200°C, an epoxy resin (B) having at least two epoxy groups in the molecule, a reaction product (C) of an imidazole derivative having active hydrogen atoms in the molecule with a silicone epoxy compound of the formula (wherein R1 and R2 are each a divalent 1-5C aliphatic group, or a residue of a 6C or higher aromatic group having txyo hydrogen atoms removed therefrom) at a molar ratio of (1.5 to 2.5):1, and conductive particles (D) having a particle diameter of 3-15μm, with a mean



particle diameter of 5-10 $\mu$ m, and comprising a high-molecular spherical core material having a metal coating on the surface. The components A to D are dissolved or dispersed in a solvent, and the solution or dispersion is cast on a polyester film treated to render releasable, which is then heat treated.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the electrical link of detailed circuits, and the different direction electric conduction film used for connection between LCD (liquid crystal display), and a flexible circuit board and a TAB film, and the micro joining of a semiconductor IC and IC loading circuit board in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]With the miniaturization of the latest electronic equipment, and slimming down, necessity, such as connection of detailed circuits and connection of a minute part and a fine circuit, is increasing by leaps and bounds, and the electroconductive glue and the film of anisotropy are beginning to be used as the connection method. (For example, JP,59-120436,A, 60-191228, 61-274394, 61-287974, 62-244242, 63-153534, 63-305591, 64-81878, common [ 1-46549 ], 1-25178 each item gazette, etc.). In the connection work of the circuits by the anisotropy electric conduction film accompanying [ the minuteness making of the further part progresses and ] it, The demand to it being possible to exfoliate and to carry out recompression arrival of the once connected wired member for the reasons of a position gap etc., without being damaged or damaged (what is called "repair"), Based on the distortion stress of the resin in the inside of the cure shrinkage of the heat-curing reaction time of a different direction electric conduction film, or various atmosphere itself, the problem that adherend is damaged (for example, the crack of the glass substrate used for LCD and the curvature of a substrate) is arising. In order to solve these problems, the different direction electric conduction film of low distortion fast hardening, a long life, moisture resistance, and also high-reliability heat-curing type is demanded strongly.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is excellent in the storage stability in

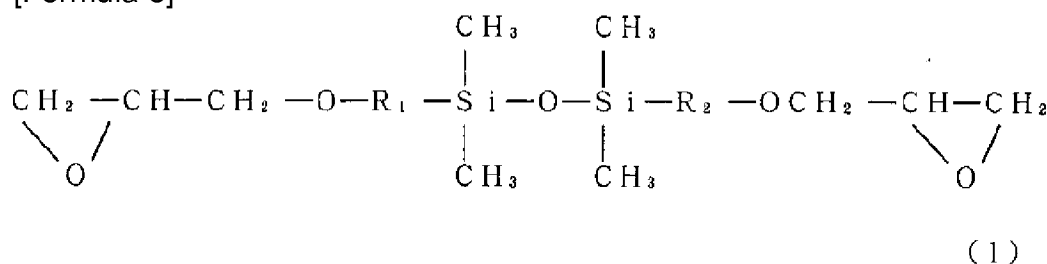
the ordinary temperature which was not acquired in the conventional heat-hardened type, it has the adhesive property which carried out heat pressing and was excellent after hardening in the wide range temperature range (-40 \*\* - 100 \*\*), and, moreover, remains in a joined part -- being distorted (stress) -- after very small and also severe processing like moisture resistance provides the heat-hardened type different direction electric conduction film excellent in the stability of connection resistance.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In a degree of polymerization, 1500-2500, and a degree of acetylation this invention Less than 3 mol %. Polyvinyl butyral resin (A) in which the degree of butyral-izing has more than 65 mol %, and flow softening temperature has the characteristic of not less than 200 \*\*, It is a different direction electric conduction film which uses as an essential ingredient electric conduction particles (D) which have metallic coating on a reactant (C) with a silicone epoxy compound expressed with an epoxy resin (B), an imidazole derivative, and a formula (1), and the surface of polymers spherical karyomitome.

[0005]

[Formula 3]



(R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> show the residue excluding two hydrogen from with the aliphatic group of the divalent carbon numbers 1-5, or a carbon numbers of six or more aromatic series, may be mutually the same or may differ)

[0006]

[A mode of implementation of an invention] Although degrees of polymerization of polyvinyl butyral resin used for this invention are 1500-2500, if a degree of polymerization is less than 1500, resin flow kinesis at the time of heating and application of pressure will become it is large and insufficient [ adhesive strength ]. If a degree of polymerization exceeds 2500, the mobility of resin runs short, electric conduction particles cannot contact a terminal, and conductivity is not obtained. Although a degree of acetylation of polyvinyl butyral resin used for this invention is less than 3 mol %, If 3-mol % is exceeded, affinity with adherend (a LCD glass substrate and a TAB film) worsens, adhesive strength is insufficient, if the degree of butyral-izing is less than [ 65 mol % ], polyvinyl alcohol in a molecule and a content ratio of polyvinyl acetate increase, and adhesive strength is insufficient. Although flow softening temperature of polyvinyl butyral resin is not less than 200 \*\*, if it is less than 200 \*\*, resin flow kinesis at the

time of heating and application of pressure becomes large, winning of air bubbles becomes large, and adhesive strength is insufficient for it.

[0007]An epoxy resin used for this invention has at least two or more epoxy groups in one molecule. Specifically A bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, As an epoxy resin which has a naphthalene skeleton in a molecule besides being a bisphenol smooth S form epoxy resin, phenol novolak type epoxy resin, cresol novolak type epoxy resin, etc., Resin which reacted a condensate of 1,6-bis-(2,3-epoxy propoxy) naphthalene or 2,7-dihydroxynaphthalene, and formaldehyde to EPIKU dollar hydrin, Although resin etc. which reacted a condensate of 2-hydroxynaphthalene, 2,7-dihydroxynaphthalene, and formaldehyde to EPIKU dollar hydrin are mentioned, it is not limited to these things, and even when it is independent, even if it mixes and uses, it does not interfere.

[0008]As an imidazole derivative used for this invention, For example, 2-methylimidazole, 2-ethylimidazole, 2-undecylimidazole, 2-hepta JISHIRU imidazole, 2-phenylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, What has active hydrogen is mentioned to intramoleculars, such as 2-phenyl-4-methylimidazole, 2-phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazole, and 2-phenyl-4, 5-dihydroxymethylimidazole. Although a silicone epoxy compound used for this invention is shown by formula (1), its thing of structure shown by a formula (2) which is a propylene group as  $R_1$  and  $R_2$  is preferred from an ease of industrial acquisition. A reactant of an imidazole derivative and a silicone epoxy compound which are used for this invention mixes an imidazole derivative and a silicone epoxy compound at a rate of the brewing mole ratios 1.5-2.5, adds a solvent as occasion demands, and it is obtained by making it react for 1 to 100 hours on not less than 100 °C conditions. If a brewing mole ratio exceeds 2.5, in order that an imidazole derivative may remain as unreacted components, when this is used, the preservability of a resin composition falls. Since a silicone epoxy compound will remain as unreacted components and hardenability will fall if it is less than 1.5, it is not desirable. By a kind and a brewing mole ratio of an imidazole derivative, at ordinary temperature, this reactant is in a solid or liquefied state, and is used as a hardening agent of an epoxy resin. In order to improve preservability, in a solid case, pulverization is carried out, it is made to react to a little isocyanate compounds, and a surface treatment is performed, and although this reactant may be used independently, when liquefied, it may \*\*\*\*\* and use with polyurethane resin etc. A reactant is \*\*\*\*\* for 5 - 200 weight sections to epoxy resin 100 weight section. When it is less than five weight sections, there are few effects in hardenability, moisture resistance, and stress nature, and if 200 weight sections are exceeded, preservability and adhesive strength will fall. As hardening agents other than a reactant, what is necessary is just the hardening agent for epoxy resins used from the former, and an imidazole derivative, amines, a phenols acid anhydride, etc. may be used together.

[0009]In order to use an epoxy compound which contains low chain length siloxane units

shown by a formula (1) in this invention, Since a fall of adhesive strength at the time of low temperature and an elevated temperature has the flexibility whose hygroscopicity it is few and is also few still more moderate and stress also decreases, a different direction electric conduction film with little degradation after moisture absorption processing and thermo-cycle processing is obtained.

[0010]Although electric conduction particles which have metallic coating on the surface of polymers spherical karyomitome used by this invention have a nickel layer on the surface of polymers spherical karyomitome and are electric conduction particles of this nickel layer which have a gold film in an outer layer further, As for thickness of gold and a nickel film, although thickness in particular of a gold film of an electric conduction particle surface and a coat of a nickel layer is not limited, since conductivity will become unstable, and too thick grain child modification will become difficult or condensation etc. will arise if too thin, 0.01-1 micrometer is preferred. It is good to be uniformly formed in a formation method of a coat in consideration of adhesion power with polymers spherical karyomitome used as this coat and core, conductivity, etc., and electroless deposition etc. which are used from the former are desirable.

[0011]It is preferred that particle diameter of electric conduction particles which have metallic coating on the surface of polymers spherical karyomitome used for this invention is 3-15 micrometers, and mean particle diameter is 5-10 micrometers. If less than 3 micrometers and mean particle diameter are less than 5 micrometers, particle diameter will be close to a size of unevenness of a circuit surface to connect, and cannot absorb variation in circuit thickness at the time of thermo compression bonding, but will become increase of connection resistance, and a cause of open fault. When particle diameter exceeds 15 micrometers, and mean particle diameter of 10 micrometers was exceeded and a circuit pitch (circuit width + circuit spacing) applies to 0.1 mm or less, particles contact between adjacent circuits, and there is a danger of insulation between adjacent circuits falling or causing a short circuit. What is necessary is just to choose an optimum value by a circuit terminal pitch, terminal thickness variation, etc. which are connected within the limits of these. For example, particle diameter of electric conduction particles which have metallic coating in connection with a liquid crystal display panel and a flexible circuit board (henceforth, FPC) which are uses with a main different direction electric conduction film is about 3-15 micrometers, and loadings to an insulation bonding agent have preferred 0.5 - 10 volume %. Compression disruptive strength of electric conduction particles which have metallic coating on the surface of polymers spherical karyomitome is  $10\text{-}100\text{kg}/[\text{mm}]^2$ , and compressibility is  $100\text{-}1000\text{kg}/[\text{mm}]^2$ . Before compression disruptive strength obtains an electrical link as less than  $10\text{kg}/[\text{mm}]^2$  and compressibility are less than  $100\text{kg}/[\text{mm}]^2$ , particles will be destroyed and it cannot connect. When compression disruptive strength exceeds  $100\text{kg}/[\text{mm}]^2$  and compressibility exceeds  $1000\text{kg}/[\text{mm}]^2$ , it becomes a

cause on which an excessive pressure must be put for obtaining sufficient area for connection of a terminal and a terminal and which damages adherend. In order to crush metallic coating particles after thermo compression bonding and for condition to affect various characteristics, such as connection reliability, the compression disruptive strength needs to be 10-100kg/[mm]<sup>2</sup>, and the compressibility needs to be 100-1000kg/[mm]<sup>2</sup>.

[0012]Although a presentation in particular of polymers spherical karyomitome is not limited, polymer, such as an epoxy resin, urethane resin, melamine resin, phenol resin, an acrylic resin, polyester resin, styrene resin, and a styrene butadiene copolymer, is mentioned, for example, and even when these are independent, even if it mixes and uses them, they do not interfere. Au, nickel, Ag, Cu, Zn, Sn, In, aluminum, Pd, etc. are mentioned to metallic coating, and these may combine with it. Such polymers spherical karyomitome and metallic coating should just choose a suitable thing in consideration of both adhesion power etc.

[0013]A different direction electric conduction film of this invention is obtained by casting into thickness uniform on a polyester system film or a fluorine system film etc. which carried out releasing treatment, and vaporizing a solvent in heat treatment, after choosing (A) - (D) ingredient suitably, using a solvent and making it dissolve or distribute uniformly. Targeting improvement in workability or various performances, even if it adds suitably various additive agents, for example, a nonresponsive diluent, reactive diluent, a thixotropy grant agent, a coupling agent, a thickener, an inorganic filler, etc., it does not interfere.

[0013]Warming and agitating 44.4 g (0.2 mol) of example of manufacture 12-undecylimidazole (molecular weight 222) of a reactant at 150 \*\*. Added gradually 39.2 g (0.1 mol) of silicone epoxy compounds (molecular weight 392) of the aforementioned formula (2), and carried out temperature up to 170 \*\*, it was made to react for 3 hours, and an output [ that it is brown and consistency ] was acquired. This output is used as a resultant (1).

Warming and agitating 61.2 g (0.2 mol) of example of manufacture 22-heptadecyl imidazole (molecular weight 306) of a reactant at 150 \*\*. Added gradually the silicone epoxy compound 39.2g (0.1 mol) of the aforementioned formula (2), and carried out temperature up to 180 \*\*, it was made to react for 5 hours, and an output [ that it is brown and consistency ] was acquired. This output is used as a resultant (2).

[0014]Warming and agitating 44.4 g (0.2 mol) of example of manufacture 32-undecylimidazole of a reactant at 150 \*\*. Added gradually 66 g (0.1 mol) of epoxy compounds (molecular weight 660) containing long chain siloxane units expressed with a formula (3), carried out temperature up to 180 \*\*, it was made to react for 10 hours, and an output [ that it is brown and consistency ] was acquired. This output is used as a resultant (3).

[0015]

[Formula 4]



[0017]

[Formula 5]



[0019]An example explains this invention concretely below.

As an example 1 reactivity elastomer, the degree of polymerization 1700 and less than degree-of-acetylation 3 mol %. The solution which dissolved polyvinyl-butylal-resin 25 weight section more than 65 mol % and whose flow softening temperature are 225 °C in toluene/ethyl acetate =5:1 (weight ratio) mixed solution whenever [ butylal-ized ] so that it might become 10 % of the weight, The solution which dissolved amount bisphenol A type epoxy resin of polymers (weight per epoxy equivalent 4000) 25 weight section in toluene/butyl acetate =3:1 mixed solution so that it might become 50 % of the weight, Low-molecular-weight bisphenol A type epoxy resin (weight per epoxy equivalent 200) 40 weight section, Carry out agitation mixing of the resultant (1) 40 weight section promptly, add at this the electric conduction particles (mean particle



diameter of 5 micrometers) which carried out nickel/Au plating four weight sections to polystyrene sphere-like karyomitome, and it distributes uniformly, Toluene was added, on 4-fluoridation ethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer film, it cast and dried and the 25-micrometer-thick different direction electric conduction film was obtained. The result of having carried out evaluation after the various processing of preservability, adhesive strength, and a connection resistance value about this different direction electric conduction film is shown in Table 1. Preservability was made into O, when the connection resistance value when a film is connected at a room temperature (23 °C) and it connects ITO glass with TAB after neglect for seven days at 40 °C for 30 days was rising not less than 20% to the early connection resistance value and it was the rise below  $x < 20\%$ . TAB by which adhesive strength performed 0.4-micrometer tinning to copper foil/polyimide = 35 / 75 micrometers as adherend (the pitch of 0.10 mm) For both the different direction electric conduction film of 2-mm width using ITO glass with a thickness [ in which indium / stannic acid ghost electric conduction coat with 200 terminal numbers and a sheet resistance values of 30 ohms were formed on the whole surface ] of 1.1 mm by the pressure of  $30 \text{ kg/cm}^2$ . A 90-degree friction test estimated the sample stuck by pressure for 30 seconds at 180 °C. The connection resistance value computed average value by having measured the connection resistance value between the terminals of 200 terminals using the above-mentioned sample.

[0020] According to combination of the two to example 6 table 1, a different direction electric conduction film was adjusted with same method as Example 1, and the same examination as Example 1 was done. An evaluation result is shown in Table 1.

As the comparative example 1 and a 2 reactivity elastomer, in the comparative example 1. The degree of polymerization 300 and a degree of acetylation exceed 3-mol %, and it Butyral-ized degree 63 °C 3-mol %, A different direction electric conduction film was obtained like Example 1 except having used polyvinyl butyral resin of 160 °C of the degree-of-polymerization 1000, less than degree-of-acetylation 3 mol %, and degree % and flow softening temperatures of butyral-izing of 70 mol for polyvinyl butyral resin of 115 °C of flow softening temperatures by the comparative example 2. An evaluation result is shown in Table 2.

Three to comparative example 6 resultant (3) A different direction electric conduction film was prepared by same method as Example 1 except using - (6). An evaluation result is shown in Table 2.

[0021]

[Table 1]

表 1

			実施例					
			1	2	3	4	5	6
ポリビニルブチラル樹脂(重合度1700)			25	25	25	25	25	25
高分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂			25	25	25	25	25	25
低分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂			40	50	20		40	
1, 6-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ナフタレン					20	40		40
反応生成物(1)			40	50	40	40		
反応生成物(2)							40	40
導電粒子			4	4	4	4	4	4
保存性	室温		○	○	○	○	○	○
	40℃		○	○	○	○	○	○
接着力 (g/cm)	初期	室温	850	810	850	920	780	810
		60℃	820	800	810	880	790	770
	500時間後 *1	室温	790	800	780	850	750	740
		60℃	810	770	760	820	740	760
接続抵抗値	室温		1.8	1.6	1.7	1.6	2.0	1.9
	500時間後 *1		2.4	2.0	2.2	1.9	2.7	2.5
	温湿度サイクル500サイクル後 *2		2.6	2.3	2.4	2.2	2.9	2.5

\*1: 85℃、85%相対湿度の恒温恒湿槽

\*2: (−40℃/30分)、(25℃/5分)、(85℃、85%相対湿度/30分)を1サイクルとして、500回繰り返す

[0022]

[Table 2]

表 2

			比較例					
			1	2	3	4	5	6
ポリビニルブチラル樹脂(重合度1700)					25	25	25	25
ポリビニルブチラル樹脂(重合度300)			25					
ポリビニルブチラル樹脂(重合度1000)				25				
高分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂			25	25	25	25	25	25
低分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂			40	40	40	40	40	40
反応生成物(1)			40	40				
反応生成物(3)					40			
反応生成物(4)						40		
反応生成物(5)							40	
反応生成物(6)								40
導電粒子			4	4	4	4	4	4
保存性	室温		○	○	○	○	×	○
	40℃		○	○	○	○	×	○
接着力 (g/cm)	初期	室温	590	810	650	850	800	610
		60℃	450	740	420	830	730	400
	500時間後 *1	室温	500	730	530	740	740	470
		60℃	310	700	270	690	700	290
接続抵抗値	室温		1.9	3.9	2.4	1.9	2.0	4.1
	500時間後 *1		2.8	5.8	4.1	3.5	2.9	7.9
	温湿度サイクル500サイクル後 *2		3.2	7.2	5.8	15.1	3.3	17.5

\*1: 85℃、85%相対湿度の恒温恒湿槽

\*2: (−40℃/30分)、(25℃/5分)、(85℃、85%相対湿度/30分)を1サイクルとして、500回繰り返す

[0023]

[Effect of the Invention] According to this invention, it is usable to the detailed micro joining below a 0.05-mm pitch, and excels in adhesive strength, and a reliable different direction electric conduction film can be obtained.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-124771

(43) 公開日 平成9年(1997)5月13日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	N H X		C 0 8 G 59/40	N H X
C 0 8 J 5/18	C E X		C 0 8 J 5/18	C E X
C 0 8 L 29/14	L H A		C 0 8 L 29/14	L H A
63/00	N J N		63/00	N J N
C 0 9 J 163/00	J F P		C 0 9 J 163/00	J F P
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-281453

(22) 出願日 平成7年(1995)10月30日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 小林 道雄

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 異方導電フィルム

(57) 【要約】

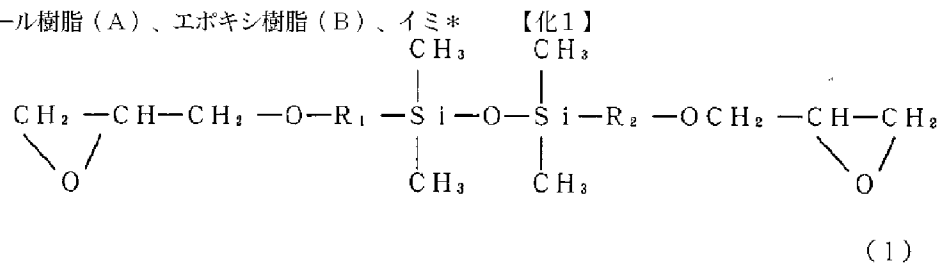
【課題】 0.05mmピッチ以下の微細なマイクロ接合に使用可能でありかつ接着性、長期信頼性に優れた異方導電フィルムが得られる。

【解決手段】 重合度が1500~2500、アセチル化度が3モル%以下、ブチラール化度が65モル%以上、フロー軟化点が200℃以上の特性を有するポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、イミダゾール誘導体と特定の構造で表わされるシリコーンエポキシ化合物との反応物及び高分子球状核材の表面に金属被覆を有する導電粒子を必須成分とする異方導電フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合度が1500～2500、アセチル化度が3モル%以下、ブチラール化度が65モル%以上、フロー軟化点が200℃以上の特性を有するポリビニルブチラール樹脂(A)、エポキシ樹脂(B)、イミ\*

\*ダゾール誘導体と式(1)で表わされるシリコンエポキシ化合物との反応物(C)、及び高分子球状核材の表面に金属被覆を有する導電粒子を必須成分とすることを特徴とする異方導電フィルム。

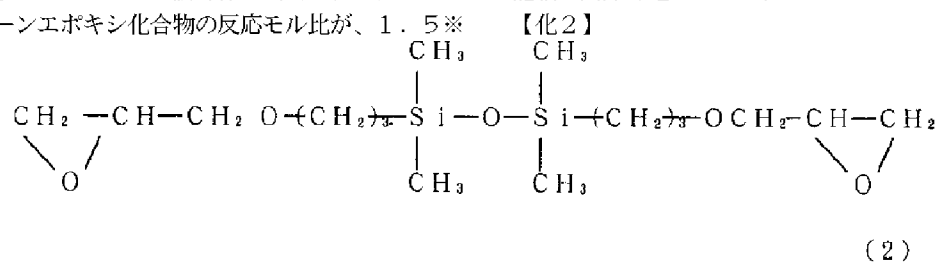


(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は2価の炭素数1～5の脂肪族基、又は炭素数6以上の芳香族から2個の水素を除いた残基を示し、互いに同じであっても異なってもよい)

【請求項2】 イミダゾール誘導体と式(1)で表わされるシリコンエポキシ化合物の反応モル比が、1.5\*

※～2.5である請求項1記載の異方導電フィルム。

【請求項3】 式(1)で表わされるシリコンエポキシ化合物が、下記式(2)である請求項1又は請求項2記載の異方導電フィルム。



【請求項4】 高分子球状核材の表面に金属被覆を有する導電粒子の粒径が3～15μm、平均粒径が5～10μmである請求項1、請求項2又は請求項3記載の異方導電フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細な回路同士の電気的接続、更に詳しくはLCD(液晶ディスプレイ)とフレキシブル回路基板やTABフィルムとの接続や、半導体ICとIC搭載回路基板のマイクロ接合に用いる異方導電フィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】最近の電子機器の小型化、薄型化に伴い、微細な回路同士の接続、微小部品と微細回路の接続等の必要性が飛躍的に増大してきており、その接続方法として、異方性の導電性接着剤やフィルムが使用され始めている。(例えば、特開昭59-120436、60-191228、61-274394、61-287974、62-244242、63-153534、63-305591、64-81878、平1-46549、1-25178各号公報等)。更なる部品の微細化が進み、それに伴う異方性導電フィルムによる回路同士の接続作業において、位置ずれ等の理由によって一度接続した被接続部材を破損または損傷せずに剥離し再圧着すること(所謂“リペア”)が可能であることへの要求や、異方導電フィルムの熱硬化反応時の硬化収縮や種々★50

★の雰囲気中での樹脂自体の歪み応力に基づき、被着体が損傷(例えば、LCDに用いられるガラス基板のクラックや基板の反り)するという問題が生じてきている。これらの問題を解決するために、速硬化、長ライフ、耐湿性、更には低歪みの高信頼性熱硬化タイプの異方導電フィルムが強く要求されている。

## 【0003】

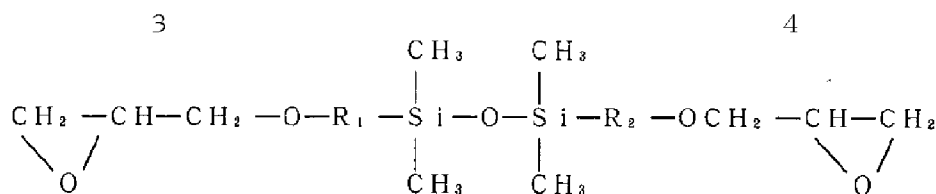
【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の熱硬化型では得られなかった、常温での貯蔵安定性に優れ、加熱加圧して硬化後、広範囲の温度領域(-40℃～100℃)において優れた接着性を有し、しかも接合部に残る歪み(応力)が極めて小さく、更に温湿度サイクル試験のような厳しい処理後も接続抵抗の安定性が優れた熱硬化型異方導電フィルムを提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、重合度が1500～2500、アセチル化度が3モル%以下、ブチラール化度が65モル%以上、フロー軟化点が200℃以上の特性を有するポリビニルブチラール樹脂(A)、エポキシ樹脂(B)、イミダゾール誘導体と式(1)で表わされるシリコンエポキシ化合物との反応物(C)、及び高分子球状核材の表面に金属被覆を有する導電粒子(D)を必須成分とする異方導電フィルムである。

## 【0005】

## 【化3】



(1)

(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は2価の炭素数1～5の脂肪族基、又は炭素数6以上の芳香族から2個の水素を除いた残基を示し、互いに同じであっても異なってもよい)

## 【0006】

【発明の実施の態様】本発明に用いるポリビニルブチラール樹脂の重合度は1500～2500であるが、重合度が1500未満だと加熱、加圧時の樹脂流動性が大きく接着力が不十分となる。また、重合度が2500を越えると樹脂の流動性が不足し、導電粒子が端子と接触できず導通性が得られない。また、本発明に用いるポリビニルブチラール樹脂のアセチル化度は3モル%以下であるが、3モル%を越えると被着体(LCDガラス基板やTABフィルム)との相性が悪くなり接着力が不足し、ブチラール化度が65モル%未満だと分子中のポリビニルアルコール及びポリ酢酸ビニルの含有割合が増加し接着力が不足する。更に、ポリビニルブチラール樹脂のフロー軟化点は、200℃以上であるが、200℃未満だと加熱、加圧時の樹脂流動性が大きく気泡の抱き込みが大きくなり接着力が不足する。

【0007】本発明に用いるエポキシ樹脂は、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するものである。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等の他、分子中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂としては、1,6-ビス-(2,3-エポキシプロポキシ)ナフタレン、または2,7-ジヒドロキシナフタレンとホルムアルデヒドとの縮合物をエピクドルヒドリンと反応した樹脂、2-ヒドロキシナフタレンと2,7-ジヒドロキシナフタレンとホルムアルデヒドとの縮合物をエピクドルヒドリンと反応した樹脂等が挙げられるが、これらのものに限定されるものではなく、また単独でも混合して用いても差し支えない。

【0008】本発明に用いるイミダゾール誘導体としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタジシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等の分子内に活性水素を有するものが挙げられる。本発明に用いるシリコン\*

\*エポキシ化合物は、式(1)で示されるが、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>としてはプロピレン基である、式(2)で示される構造のものが工業的入手の容易さから好ましい。本発明に用いるイミダゾール誘導体とシリコンエポキシ化合物との反応物は、イミダゾール誘導体とシリコンエポキシ化合物とを仕込モル比1.5～2.5の割合で混合し、必要により溶剤を加えて100℃以上の条件で1～100時間反応させて得られる。仕込モル比が2.5を越えると、イミダゾール誘導体が未反応成分として残るため、これを用いた場合樹脂組成物の保存性が低下する。また、1.5未満だとシリコンエポキシ化合物が未反応成分として残り、硬化性が低下するため好ましくない。該反応物は、イミダゾール誘導体の種類や仕込モル比によって常温で固形または液状の状態であり、エポキシ樹脂の硬化剤として用いる。この反応物は単独で用いても良いが、更に保存性を向上するために、固形の場合には微粉化し、少量のイソシアネート化合物と反応させて表面処理を行い、液状の場合にはポリウレタン樹脂等でマイクロカプセル化して用いても良い。反応物は、エポキシ樹脂100重量部に対して5～200重量部用いられる。5重量部未満だと硬化性、耐湿性、応力性において効果が少なく、また200重量部を越えると保存性、接着強度が低下する。反応物以外の硬化剤としては、従来から用いられているエポキシ樹脂用硬化剤であれば良く、例えば、イミダゾール誘導体、アミン類、フェノール類酸無水物などを併用しても良い。

【0009】本発明では、式(1)で示される低鎖長シロキサンユニットを含むエポキシ化合物を用いるため、低温及び高温時における接着力の低下が少なく、吸湿性も少なく、更に適度の可撓性を有するため応力も少なくなるため、吸湿処理後及びヒートサイクル処理後の劣化の少ない異方導電フィルムが得られる。

【0010】本発明で用いる高分子球状核材の表面に金属被覆を有する導電粒子は、高分子球状核材の表面にニッケル膜を有し、該ニッケル膜の更に外層に金膜を有する導電粒子であるが、導電粒子表面の金膜、ニッケル膜の皮膜の厚さは特に限定しないが、薄すぎると導電性が不安定になり、厚すぎると粒子変形が困難になったり凝集などが生じるため、金及びニッケル皮膜の厚さは0.01～1μmが好ましい。また皮膜の形成方法では、この皮膜と中心核となる高分子球状核材との密着性、導通性などを考慮し、均一に形成されていることが良く、従来から用いられている無電解メッキなどが望ましい。

【0011】また、本発明に用いる高分子球状核材の表面に金属被覆を有する導電粒子の粒径は3～15 $\mu\text{m}$ 、平均粒径は5～10 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。粒径が3 $\mu\text{m}$ 未満および平均粒径が5 $\mu\text{m}$ 未満だと、接続する回路表面の凹凸の大きさに近く、熱圧着時に回路厚みのバラツキを吸収できず、接続抵抗増やオープン不良の原因となる。また粒径が15 $\mu\text{m}$ を越え、かつ平均粒径10 $\mu\text{m}$ を越えると回路ピッチ（回路幅+回路間隔）が0.1mm以下に適用した際に隣接回路間で粒子が接触し、隣接回路間での絶縁性が低下したり、ショートを起こす危険性がある。これらの範囲内で接続する回路端子ピッチ、端子厚さバラツキ等により最適値を選択すればよい。例えば、異方導電フィルムの主要な用途である液晶ディスプレイパネルとフレキシブル回路基板（以下FPC）との接続では、金属被覆を有する導電粒子の粒径は3～15 $\mu\text{m}$ 程度で、かつ絶縁性接着剤に対する配合量は、0.5～10体積％が好ましい。又、高分子球状核材の表面に金属被覆を有する導電粒子の圧縮破壊強度は10～100kg/mm<sup>2</sup>、圧縮弾性率は100～1000kg/mm<sup>2</sup>である。圧縮破壊強度が10kg/mm<sup>2</sup>未満および圧縮弾性率が100kg/mm<sup>2</sup>未満であると電気的接続を得る前に粒子が破壊されてしまい接続できない。また圧縮破壊強度が100kg/mm<sup>2</sup>を越え、かつ圧縮弾性率が1000kg/mm<sup>2</sup>を越える場合には、端子と端子の接続に十分な面積を得るには過大な圧力をかけなくてはならなく被着体を破損する原因となる。熱圧着後の金属被覆粒子をつぶれ具合が接続信頼性等の諸特性に影響を及ぼすため、圧縮破壊強度は10～100kg/mm<sup>2</sup>、圧縮弾性率は100～1000kg/mm<sup>2</sup>である必要がある。

【0012】高分子球状核材の組成は特に限定しないが、例えばエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体等のポリマーが挙げられ、これらは単独でも混合して用いても差し支えない。又金属被覆には、Au、Ni、Ag、Cu、Zn、Sn、In、Al、Pd等が挙げられ、こ\*

\*れらは組み合わせても良い。これらの高分子球状核材と金属被覆は、両者の密着力などを考慮して適切なものを選択すればよい。

【0013】本発明の異方導電フィルムは、(A)～(D)成分を適宜選択して、溶剤を使用して均一に溶解または分散させた後、離型処理をしたポリエステル系フィルムまたはフッ素系フィルム等に均一な厚みに流延して、熱処理で溶剤を揮散させることで得られる。作業性や各種性能の向上を狙って、各種添加剤、例えば非反応性希釈剤、反応性希釈剤、揺変性付与剤、カップリング剤、増粘剤、無機充填材等を適宜添加しても差し支えない。

#### 【0013】反応物の製造例1

2-ウンデシルイミダゾール（分子量222）44.4g（0.2モル）を150℃に加温し攪拌しながら、前記の式（2）のシリコンエボキシ化合物（分子量392）39.2g（0.1モル）を徐々に添加し、170℃に昇温して3時間反応させ、褐色で粘稠な生成物を得た。この生成物を反応生成物（1）とする。

#### 20 反応物の製造例2

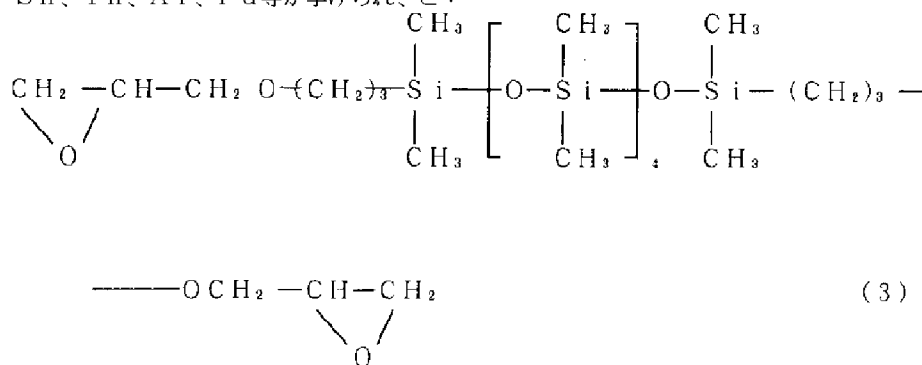
2-ヘプタデシルイミダゾール（分子量306）61.2g（0.2モル）を150℃に加温し攪拌しながら、前記の式（2）のシリコンエボキシ化合物39.2g（0.1モル）を徐々に添加し、180℃に昇温し5時間反応させ、褐色で粘稠な生成物を得た。この生成物を反応生成物（2）とする。

#### 【0014】反応物の製造例3

2-ウンデシルイミダゾール44.4g（0.2モル）を150℃に加温し攪拌しながら、式（3）で表わされる長鎖シロキサンユニットを含有するエボキシ化合物（分子量660）66g（0.1モル）を徐々に添加し、180℃に昇温して10時間反応させて褐色で粘稠な生成物を得た。この生成物を反応生成物（3）とする。

#### 【0015】

#### 【化4】



#### 【0016】反応物の製造例4

2-ウンデシルイミダゾール44.4g（0.2モル）※50

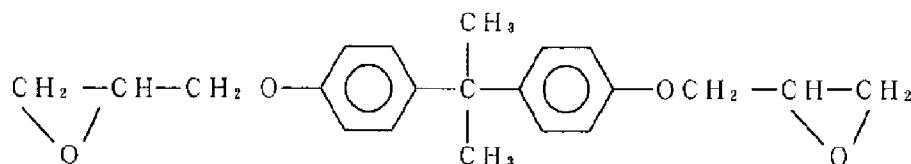
※を120℃に加温し攪拌しながら、式（4）で表わされるシロキサンユニットを含まないエボキシ化合物（分子

量340)34.0g(0.1モル)を徐々に添加し更に120℃で5時間反応させて赤色で固形の生成物を得た。この生成物を20メッシュ程度に微粉碎したものを\*

\*反応生成物(4)とする。

【0017】

【化5】



(4)

#### 【0018】反応物の製造例5

2-ウンデシルイミダゾールを66.6g(0.3モル)を用いる以外は、製造例1と同様に反応して反応生成物(5)を得た。

#### 反応物の製造例6

2-ウンデシルイミダゾールを22.2g(0.1モル)を用いる以外は、製造例1と同様に反応して反応生成物(6)を得た。

【0019】以下本発明を実施例で具体的に説明する。

#### 実施例1

反応性エラストマーとして、重合度1700、アセチル化度3モル%以下、ブチラール化度65モル%以上、フロー軟化点が225℃のポリビニルブチラール樹脂25重量部をトルエン/酢酸エチル=5:1(重量比)混合溶液に10重量%となるように溶解した溶液、高分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量4000)25重量部をトルエン/酢酸ブチル=3:1混合溶液に50重量%となるように溶解した溶液、低分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量200)40重量部、反応生成物(1)40重量部を速やかに攪拌混合し、これにポリスチレン球状核材にNi/Auメッキした導電粒子(平均粒径5μm)を4重量部添加し均一に分散し、更にトルエンを添加し、4-フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体フィルム上に流延・乾燥し厚みが25μmの異方導電フィルムを得た。この異方導電フィルムについて保存性、接着力及び接続抵抗値の各種処理後の評価を実施した結果を表1に示す。保存性は、フィルムを室温(23℃)で30日間、又は40℃で7日間放置後、TABとITO 40 ガラスを接続した場合の接続抵抗値が、初期の接続抵抗※

※値に対して20%以上上昇しておれば×<20%未満の上昇であれば○とした。接着力は、被着体として銅箔/ポリイミド=35/75μmに0.4μmの錫メッキを施したTAB(ピッチ0.10mm、端子数200本)とシート抵抗値30Ωのインジウム/錫酸化物導電皮膜を全面に形成した厚さ1.1mmのITOガラスを用いて、両者を2mm幅の異方導電フィルムを30kg/cm<sup>2</sup>の圧力で、180℃で30秒間圧着したサンプルを90°剥離試験によって評価した。接続抵抗値は上記のサンプルを用いて、200端子の端子間の接続抵抗値を測定して平均値を算出した。

#### 【0020】実施例2~6

表1の配合に従い、実施例1と同一の方法で異方導電フィルムを調整し、実施例1と同一の試験を行った。評価結果を表1に示す。

#### 比較例1、2

反応性エラストマーとして、比較例1では、重合度300、アセチル化度が3モル%を越え、ブチラール化度63±3モル%、フロー軟化点115℃のポリビニルブチラール樹脂を、比較例2では重合度1000、アセチル化度3モル%以下、ブチラール化度70モル%、フロー軟化点160℃のポリビニルブチラール樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして異方導電フィルムを得た。評価結果を表2に示す。

#### 比較例3~6

反応生成物(3)~(6)を用いる以外は、実施例1と同じ方法で異方導電フィルムを調製した。評価結果を表2に示す。

【0021】

【表1】



表1

			実施例					
			1	2	3	4	5	6
ポリビニルブチラール樹脂(重合度1700)			25	25	25	25	25	25
高分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂			25	25	25	25	25	25
低分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂			40	50	20		40	
1, 6-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ナフタレン					20	40		40
反応生成物(1)			40	50	40	40		
反応生成物(2)							40	40
導電粒子			4	4	4	4	4	4
保存性	室温		○	○	○	○	○	○
	40℃		○	○	○	○	○	○
接着力 (g/cm)	初期	室温	850	810	850	920	780	810
		60℃	820	800	810	880	790	770
	500時間後 *1	室温	790	800	780	850	750	740
		60℃	810	770	760	820	740	760
接続抵抗値	室温		1.8	1.6	1.7	1.6	2.0	1.9
	500時間後 *1		2.4	2.0	2.2	1.9	2.7	2.5
	温湿度サイクル500サイクル後 *2		2.6	2.3	2.4	2.2	2.9	2.5

\*1: 85℃、85%相対湿度の恒温恒湿槽

\*2: (-40℃/30分)、(25℃/5分)、(85℃、85%相対湿度/30分)を1サイクルとして、500回繰り返す

【0022】

\* \* 【表2】

表2

			比較例					
			1	2	3	4	5	6
ポリビニルブチラール樹脂(重合度1700)					25	25	25	25
ポリビニルブチラール樹脂(重合度300)			25					
ポリビニルブチラール樹脂(重合度1000)				25				
高分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂			25	25	25	25	25	25
低分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂			40	40	40	40	40	40
反応生成物(1)			40	40				
反応生成物(3)					40			
反応生成物(4)						40		
反応生成物(5)							40	
反応生成物(6)								40
導電粒子			4	4	4	4	4	4
保存性	室温		○	○	○	○	×	○
	40℃		○	○	○	○	×	○
接着力 (g/cm)	初期	室温	590	810	650	850	800	610
		60℃	450	740	420	830	730	400
	500時間後 *1	室温	500	730	530	740	740	470
		60℃	310	700	270	690	700	290
接続抵抗値	室温		1.9	3.9	2.4	1.9	2.0	4.1
	500時間後 *1		2.8	5.8	4.1	3.5	2.9	7.9
	温湿度サイクル500サイクル後 *2		3.2	7.2	5.8	15.1	3.3	17.5

\*1: 85℃、85%相対湿度の恒温恒湿槽

\*2: (-40℃/30分)、(25℃/5分)、(85℃、85%相対湿度/30分)を1サイクルとして、500回繰り返す

【0023】

※に優れ、信頼性の高い異方導電フィルムを得ることがで

【発明の効果】本発明によれば、0.05mmピッチ以 40 きる。

下の微細なマイクロ接合に使用可能であり、かつ接着力※

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01B 5/16

// C08G 59/14

識別記号

NHB

片内整理番号

FI

H01B 5/16

C08G 59/14

技術表示箇所

NHB